

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE D'UNE NOUVELLE PHASE (1-x)BiO_{1.5}-(x/4)Ta₂Te₂O₉ (x=0.1, 0.2), TYPE δ -Bi₂O₃

L. Loubbidi¹, A. Chagraoui¹, B. Orayech², M. Naji³, A. Tairi¹, A. Moussaoui¹, O. Ait Sidi Ahmed¹, I. Yakine¹, J. M. Igartua²

(1) *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Appliqués (LPCMA), Faculté des Sciences Ben M'sik - Université Hassan II – Casablanca, Maroc.*

(2) *Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad del País, E-48080, Bilbao, Spain.*

(3) *European Commission, Joint research center, Institute for Transuranium Elements (ITU), Postfach 340, 76125 Karlsruhe, Germany.*

E-mail: leila.loubbidi@gmail.com

Résumé

Deux compositions de (1-x)BiO_{1.5}-(x/4)Ta₂Te₂O₉ (x=0.1, 0.2) ont été prises au sein du système Bi₂O₃-Ta₂O₅-TeO₂. Leur analyse par diffraction de rayons X montre qu'elles sont isotopes à δ -Bi₂O₃.

L'affinement structural de la composition (x=0.2) a été réalisé en utilisant le logiciel Rietveld moyennant le programme FullProf [1]. Elle cristallise dans le système cristallin cubique de groupe d'espace Fm-3m avec un paramètre de maille a=10.49 Å. Les facteurs de fiabilité sont R_F=2.275% et R_B=3.033%.

Mots clés : Bi₂O₃, Diffraction de rayons X, Ta₂O₅, TeO₂.

Abstract

Two compositions (1-x)BiO_{1.5}-(x/4)Ta₂Te₂O₉ with (x=0.1, 0.2) were taken within Bi₂O₃-Ta₂O₅-TeO₂ system. X ray diffraction analysis shows that they are isotypes δ -Bi₂O₃ phase.

The pattern refinement of the composition (x=0.2) was carried out by means of the Rietveld using the FULLPROF program [1]. It crystallizes in the cubic unit cell, space group Fm-3m and a lattice parameter a = 10.49 Å. The reliability factors are R_F = 2.275% and R_B = 3.033%.

Keywords: Bi₂O₃, Ta₂O₅, TeO₂, X ray diffraction.

1. INTRODUCTION

Dans le contexte général du développement d'énergies diversifiées, les piles à combustible apparaissent comme une technologie prometteuse et répondent à la volonté d'utiliser des énergies compatibles avec l'environnement. La gamme des températures d'utilisation des piles à électrolyte solide (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) est cependant très élevée, de l'ordre de 800°C à 1000°C [2,3]: condition nécessaire pour qu'un électrolyte céramique puisse fournir une conductivité ionique suffisante.

L'électrolyte le plus utilisé de nos jours est la zircone yttrée [4-13] qui possède d'excellentes propriétés de conductivité ionique. Cependant l'oxyde de bismuth en phase delta (δ -Bi₂O₃) a une conductivité d'ions oxygène plusieurs centaines de fois plus élevée que les autres oxydes actuellement utilisés comme électrolyte solide dans les piles à combustible, dans les détecteurs à oxygène, ou encore dans les pompes à oxygène [14]. Seulement celui-ci n'est généralement stable qu'entre 729°C et 825°C (sa température de fusion) [15]. Cette gamme de température de stabilité réduite a freiné son utilisation.

La répartition des atomes d'oxygène de la phase δ -Bi₂O₃ est toujours sujette à controverse et plusieurs modèles ont été proposés. Nous donnons à titre indicatif les modèles suivants :

✓ Un premier modèle a été proposé par Sillen en 1937, il montre un empilement de type *cfc* des atomes Bi³⁺ et une occupation de trois quarts des sites tétraédriques du réseau cationique. Les lacunes se situent selon la direction [111] [16].

✓ Un second modèle a été proposé par Gattow et Schroeder en 1962, il décrit la structure de la même façon que Sillen mais avec une occupation statistique du sous-réseau anionique [16].

✓ Un troisième modèle était proposé par Willis en 1964, décrit une structure dans laquelle les sites tétraédriques occupés par les atomes d'oxygène légèrement décalé dans la direction [111] de la maille ce qui conduit à 4 sites décalés vers les faces du tétraèdre de bismuth. Il en résulte une occupation statistique de 6 des 32 sites disponibles dans la maille [16].

Notre travail porte sur le système Bi₂O₃-Ta₂O₅-TeO₂. Il fait suite aux nombreux travaux menés dans notre laboratoire depuis longtemps sur l'isolement des phases nouvelles à base

d'oxyde de tellure et de bismuth et leurs caractérisations.

2. LA PROCEDURE EXPERIMENTALE

Tous les échantillons ont été préparés à partir de mélange, en proportions convenables d'oxydes Bi₂O₃, Ta₂O₅ et TeO₂. Ils sont homogénéisés par broyage prolongé dans un mortier en porcelaine. Le mélange réactionnel est placé dans un creuset en alumine puis porté successivement aux températures suivantes 700°C, 800°C et 850°C pendant 24h pour chaque traitement thermique, suivi d'une trempe à l'air. Les traitements thermiques ont été entrecoupés par broyage afin d'obtenir des phases pures. La localisation des phases préparées est présentée sur la Fig.1.

La pureté de la phase préparée a été suivie par diffraction des rayons X sur poudre, effectuée à température ambiante sur des échantillons (finement broyés).

3. ANALYSE PAR DIFFRACTION X SUR POUDDRE

Les échantillons cristallisés obtenus ont été systématiquement analysés par diffraction des rayons X sur poudre. Les spectres de diffraction des rayons X sont obtenus par comptage pas à pas de 0.1°/min, sur un intervalle angulaire 2 θ (°) « 10-70 » pour un déroulement normal et 2 θ (°) « 10-100 » avec pas à pas de 0.01°/min pour un déroulement lent.

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Etude cristallographique par diffraction de rayons X

Dans le cadre d'élaboration des phases originales dans le système ternaire Bi₂O₃-Ta₂O₅-TeO₂, nous nous sommes intéressés à l'étude de la droite suivante : Bi₂O₃-Ta₂Te₂O₉. Suivant les conditions de synthèse déjà signalées, la pureté des phases préparées a été suivie par analyse de diffraction de rayons X.

Le dopage de Bi₂O₃ par 10%Ta₂O₅ et 10%TeO₂ (B: x=0.2) puis par une teneur de 5%Ta₂O₅ et 5%TeO₂ (A: x=0.1) nous a permis de stabiliser la phase delta de l'oxyde de bismuth (δ -Bi₂O₃). Le diagramme de diffraction de rayons X de la composition B est représenté dans la Fig.2.

Nous avons utilisé les deux logiciels d'indexation automatique les plus connus et les plus performants : DICVOL [17] et TREOR [18].

✓ DICVOL [17]

Les résultats de l'indexation montrent que la phase B: Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65} (x=0.2) cristallise

dans le système cubique avec le paramètre de maille suivant : $a = 5.4853(\text{\AA})$, $V = 165.05(\text{\AA}^3)$ et un facteur de mérite très satisfaisant $M(10) = 257,1$.

✓ TREOR [18]

L'indexation automatique de la phase B: $\text{Bi}_{0,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Te}_{0,1}\text{O}_{1,65}$ ($x=0.2$) moyennant le programme TREOR a donné les résultats suivants: $M(10)=140$ avec une maille également cubique de paramètre de maille $a=5.48704(\text{\AA})$, $V=165.20(\text{\AA}^3)$.

Pour la composition $x=0.3$ (C: $\text{Bi}_{0,7}\text{Ta}_{0,15}\text{Te}_{0,15}\text{O}_{1,725}$), l'analyse par diffraction de rayons X a révélée la coexistence d'un mélange biphasé, la phase nouvelle, type $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et la phase Bi_3TaO_7 .

A (x=0.1): $\text{Bi}_{0,9}\text{Ta}_{0,05}\text{Te}_{0,05}\text{O}_{1,575}$

B (x=0.2): $\text{Bi}_{0,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Te}_{0,1}\text{O}_{1,65}$

C (x=0.3): $\text{Bi}_{0,7}\text{Ta}_{0,15}\text{Te}_{0,15}\text{O}_{1,725}$

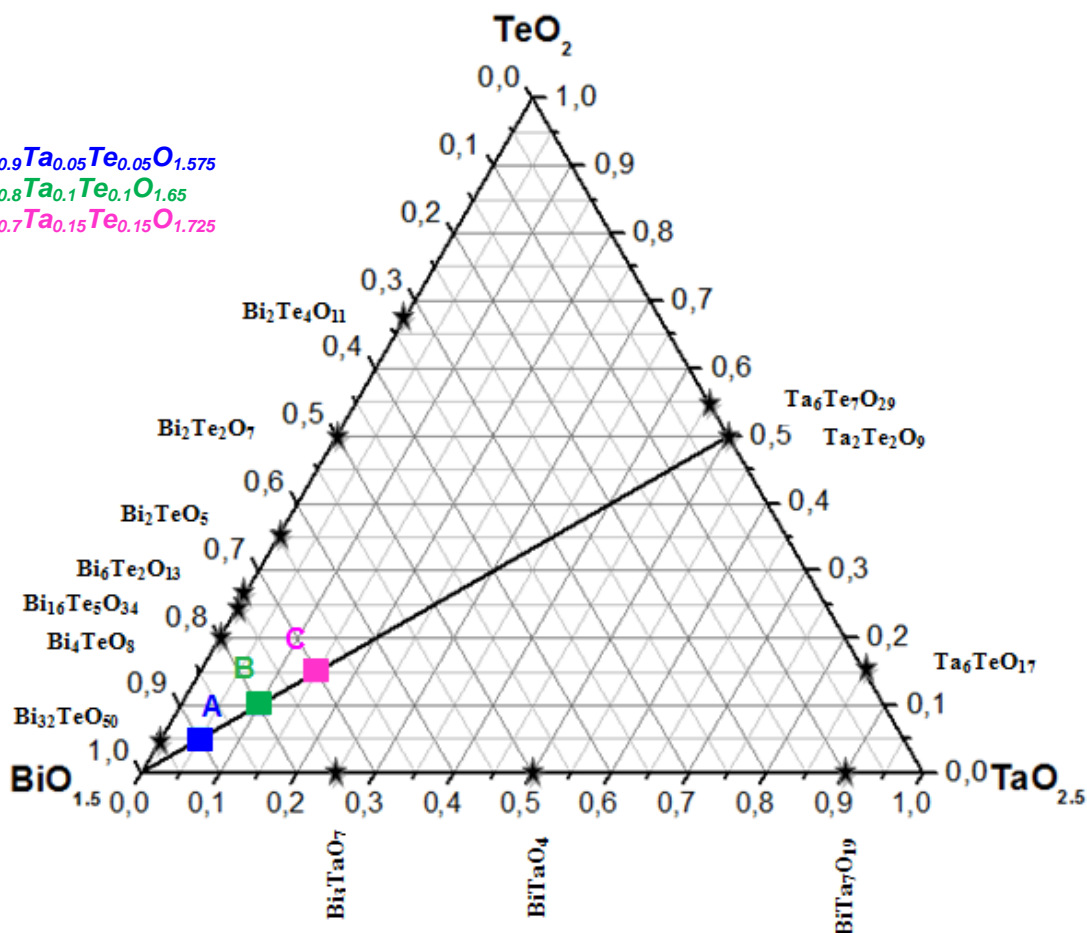


Fig.1 : Localisation des compositions synthétisées dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$

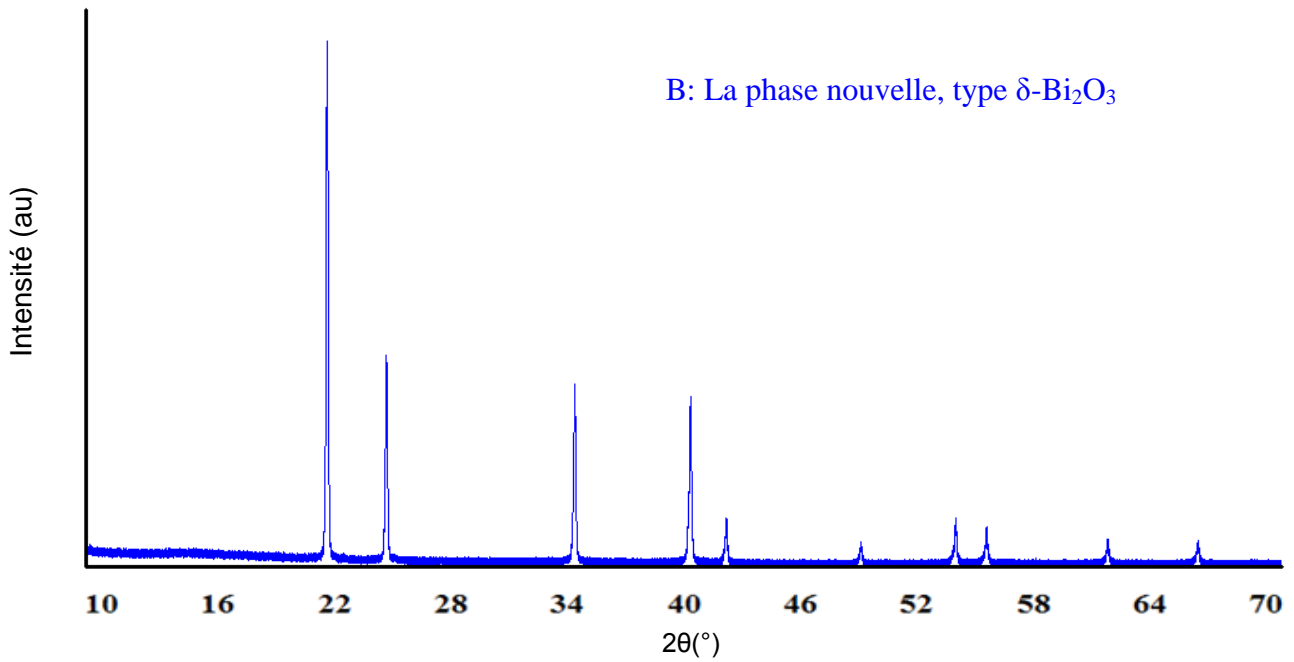


Fig.2 : Diagramme de diffraction de rayons X de la phase nouvelle $Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65}$, type $\delta-Bi_2O_3$

Tableau1 : Relevé d_{hkl} de diagramme de diffraction X de la phase nouvelle $Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65}$, type $\delta-Bi_2O_3$

hkl	$\Theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{Å})$ (observée)	$d_{hkl}(\text{Å})$ (calculée)	%
111	14.06	3.1705	3.1669	100
200	16.29	2.7458	2.7427	40
220	23.38	1.9405	1.9393	34
311	27.74	1.6547	1.6539	32
222	29.09	1.5839	1.5835	8
400	34.15	1.3718	1.3713	4
331	37.72	1.2589	1.2584	9
420	38.88	1.2269	1.2266	7
422	43.45	1.1200	1.1197	4
511	46.85	1.0558	1.0556	4

4.2 Etude structurale des phases isolées au sein du système ternaire

L'affinement structural de la phase nouvelle $Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65}$, type $\delta-Bi_2O_3$ a été réalisé sur l'ensemble des raies qui caractérisent cette phase dans un domaine angulaire $10^\circ < 2\theta < 99,99^\circ$ avec un pas de $0,01^\circ/\text{min}$.

Avec plusieurs cycles d'affinement, les facteurs de confiance issus de l'affinement se stabilisent à $R_F=2.275\%$ et $R_B=3.033\%$.

L'ensemble des paramètres structuraux et les conditions d'acquisition sont rassemblés dans le tableau 2.

Le calcul de la somme des valences de liaisons (BVS) souligne à l'évidence que les atomes de (Bi, Ta, Te) occupant le même site (4a) sont en coordinence 8.

La variation en fonction de l'ajout de faible quantité de Ta_2O_5 et TeO_2 dans la matrice Bi_2O_3 met en évidence une diminution du paramètre de maille a . Ce résultat est justifié par la différence de taille entre les ions Bi^{3+} (1.03\AA), Te^{4+} (0.97\AA) et Ta^{5+} (0.74\AA) [19].

Les atomes de bismuth, tantale et tellure sont entourés par huit atomes d'oxygène de type 1 à une distance de 2.38\AA , formant ainsi un environnement cubique régulier. Cette distance est comparée à celle de la somme des rayons ($1.42+1.03$) \AA proposée par Shannon [19].

Les sites qui peuvent accueillir les atomes d'oxygène type 2 qui entourent le bismuth, le tantale et le tellure sont en nombre de 32 (site 32f). La distance moyenne des cations $Bi/Ta/Te-O_2$ est de 2.24\AA (Fig.4), ce qui rend la description de l'environnement de bismuth, tantale et tellure difficile.

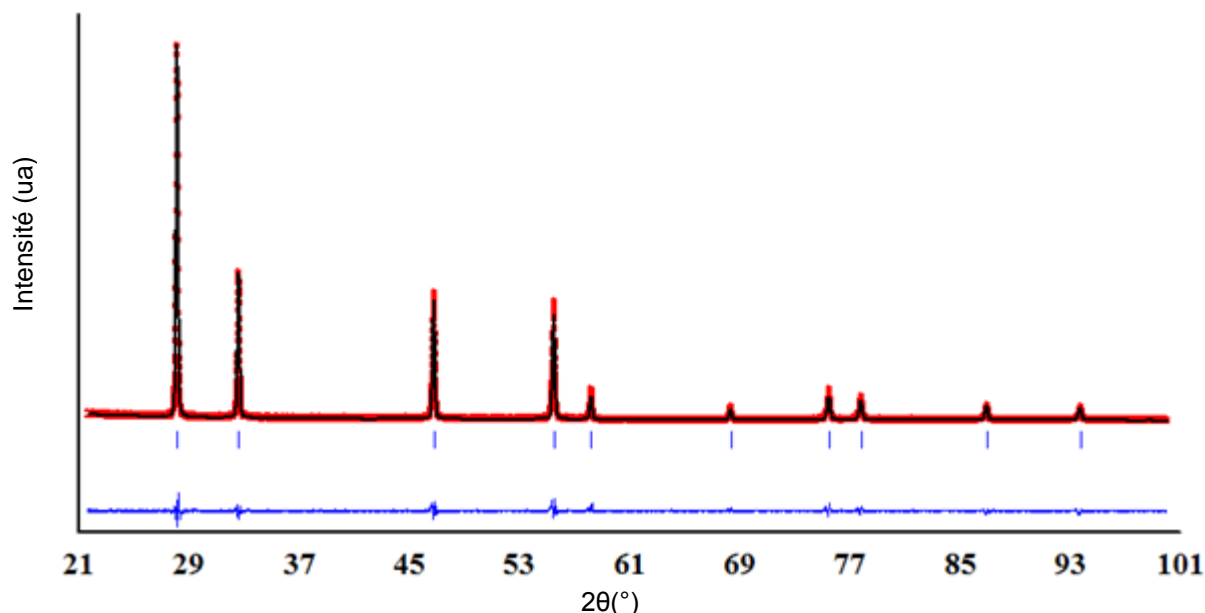


Fig.3: L'affinement structural de la composition $Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65}$, type $\delta-Bi_2O_3$

Tableau 2: Les résultats de l'affinement structural de la composition $Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65}$, type $\delta-Bi_2O_3$

GE	a (Å)	Domaine angulaire	Pas de mesure	Nombre de paramètres affinés	Rp	Rwp	Rexp	R_B (%)	χ^2 (%)	R_F (%)
Fm-3m	5.4854 (2)	$10^\circ < 2\theta < 99.99^\circ$	0.01°/min	91	19.4	18.8	15.83	3.033	1.38	2.275

Tableau 3: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de la composition $Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65}$, type $\delta-Bi_2O_3$

Atome	Symétrie	X	Y	z	Biso	Occ
Bi	4a	0.00000	0.00000	0.00000	2.8757(5)	0.80000
Ta	4a	0.00000	0.00000	0.00000	2.8757(5)	0.10000
Te	4a	0.00000	0.00000	0.00000	2.8757(5)	0.10000
O1	8c	0.25000	0.25000	0.25000	0.20000	0.75000
O2	32f	0.3279(9)	0.3279(9)	0.3279(9)	0.20000	0.20000

Tableau 4: Les distances interatomiques et les angles de liaison de la composition $Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65}$, type $\delta-Bi_2O_3$

Bi/Ta/Te	O1 ⁽¹⁾	O2 ⁽¹⁾	O3 ⁽¹⁾	O4 ⁽¹⁾	O5 ⁽¹⁾	O6 ⁽¹⁾	O7 ⁽¹⁾	O8 ⁽¹⁾	Valence
O1 ⁽¹⁾	2.37527 (3)	3.87880 (5)	3.87880 (5)	3.87880(5)	4.75054 (5)	2.74273 (5)	2.74273(5)	2.74273 (5)	0.468
O2 ⁽¹⁾	109.471 (2)	2.37527 (3)	3.87880 (5)	3.87880(5)	2.74273 (5)	4.75054 (5)	2.74273(5)	2.74273 (5)	0.468
O3 ⁽¹⁾	109.471 (2)	109.471 (2)	2.37527 (3)	3.87880(5)	2.74273 (5)	2.74273 (5)	4.75054(5)	2.74273 (5)	0.468
O4 ⁽¹⁾	109.471 (2)	109.471 (2)	109.471 (2)	2.37527 (3)	2.74273 (5)	2.74273 (5)	2.74273(5)	4.75054 (5)	0.468
O5 ⁽¹⁾	180.000 (3)	70.5288 (16)	70.5288 (2)	70.5288 (2)	2.37527 (3)	3.87880 (5)	3.87880(5)	3.87880 (5)	0.468
O6 ⁽¹⁾	70.5288 (2)	180.000 (3)	70.5288 (2)	70.5288 (2)	109.471 (2)	2.37527 (3)	3.87880(5)	3.87880 (5)	0.468
O7 ⁽¹⁾	70.5288 (2)	70.5288 (2)	180.000 (3)	70.5288 (2)	109.471 (2)	109.471 (2)	2.37527 (3)	3.87880 (5)	0.468
O8 ⁽¹⁾	70.5288 (2)	70.5288 (2)	70.5288 (16)	180.000 (3)	109.471 (2)	109.471 (2)	109.471 (2)	2.37527 (3)	0.468
$\sum V_{ij}$									3.744

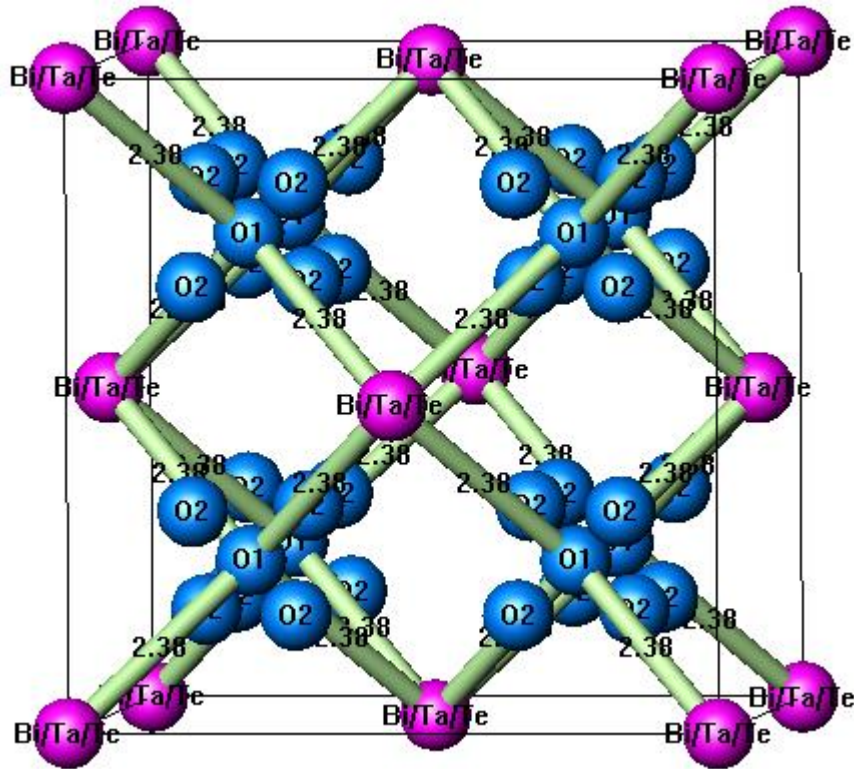


Fig.4: Représentation de la structure de la composition $Bi_{0.8}Ta_{0.1}Te_{0.1}O_{1.65}$, type δ - Bi_2O_3

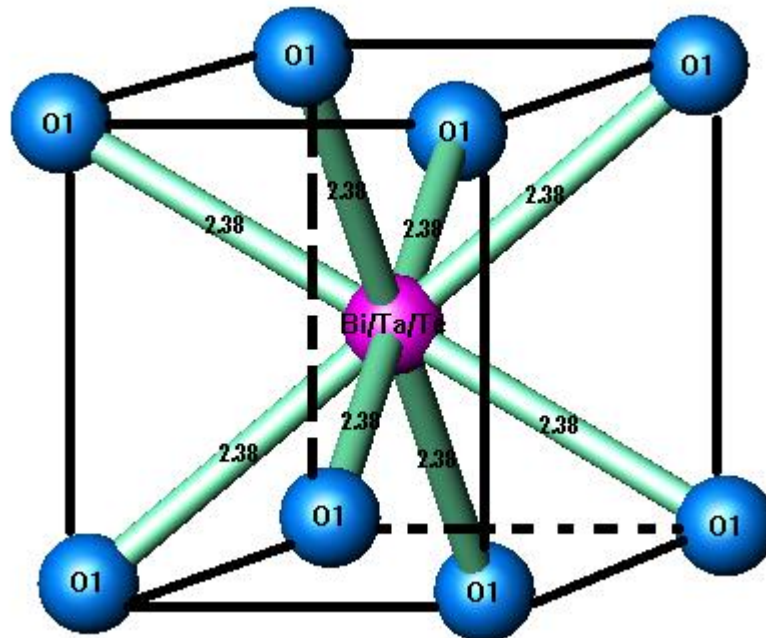


Fig.5: Représentation de l'environnement de $Bi/Ta/Te$

5. CONCLUSION

Nous avons pu stabiliser la variété δ de Bi_2O_3 en dopant cet oxyde (Bi_2O_3) par Ta_2O_5 et TeO_2 respectivement d'une teneur de 10% puis de 5%.

La structure cristalline moyenne désordonnée a été déterminée par diffraction des rayons X moyennant le programme Full Prof. Les cations Bi/Ta/Te occupent le même site dans la structure fluorine (4a). Nous comptons étudier les propriétés électriques de cette phase prochainement.

REFERENCES

- [1] Programme Full Prof.2k (Version 5.30 - Mar2012-ILL JRC).
- [2] Arnaud HELFEN, Elaboration d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustibles : δ - Bi_2O_3 , Thèse, Université de Marne la Vallée, (2004).
- [3] FERKHI Mosbah, Thèse, Université Ferhat Abbas-Sétif, Faculté des Sciences de l'ingénieur, Département de Génie des Procédés, (2009/2010).
- [4] Stevens P, Novel-Cattin F, Hammou A, Lamy C, Cassir M. Piles à combustible. Les Techniques de l'Ingénieur (2000) p. D3 340-1 – D3 340-28.
- [5] Candusso D, Glises R, Kauffmann J-M, Pera M-C. Piles à combustible PEMFC et SOFC – Description et gestion du modèle. Les Techniques de l'Ingénieur (2007) p. BE 8 595-1 – BE 8 595-11.
- [6] Priem T. L'actualité chimique, (2009), 327-328:63-67.
- [7] Weber A, Ivers-Tiffée E.J. Power Sources (2004); 127(1-2):273-283.
- [8] Herbstritt D, Weber A, Ivers-Tiffée E.J. Eur. Ceram. Soc (2001); 21(10-11):1813–1816.
- [9] Yamamoto O, Electrochim Acta (2000); 45(15-16):2423-2435.
- [10] Minh NQ. Solid State Ionics (2004);174 (1-4):271-277.
- [11] Béchade E. Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction Ionique. Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2008).
- [12] Jacobson A.J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. Chem Mater (2009); 22(3):660–674.
- [13] Lee S, Kang K-H, Kim J-M, Hong HS, Yun Y, Woo S-K. J of Alloys and Compounds (2008); 448(1-2):363–367.
- [14] A.HELFFEN, S.MERKOURAKIS, D.MICHEL, Y.S. WANG et Y.LEPRINCE-WANG, Caractérisation structurale de δ - Bi_2O_3 élaboré par électrodéposition, Matériaux, (2002) France, colloque n°6 en CD-ROM: 4 pages.
- [15] K Laurent, G Y Wang, S Tusseau-Nenez, Et Y Leprince-Wang, Elaboration, caractérisation et propriétés électriques de δ - Bi_2O_3 électro-déposé, Matériaux, (2006) France, colloque n°16, 7 pages.
- [16] Lamia BOURJA, Etude du système CeO_2 - Bi_2O_3 pour applications catalytiques et conductimétriques, Thèse, Université Ibn Zohr d'Agadir, (2011).
- [17] Programme DICVOL04, BOULTIF, A. & LOUER, D. J. APPL. CRYST. 37, 724-731, (2004).
- [18] Programme TREOR90, Université de STOCKHOLM (SWEDEN), (1990).
- [19] R.D. Shannon, Acta Crystallogr, A32, 751, (1976).